



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 195 47 248 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁶:
C 07 F 17/00
// C 07 F 7/00, 7/08

DE 195 47 248 A 1

②1 Aktenzeichen: 195 47 248.9
②2 Anmeldetag: 18. 12. 95
④3 Offenlegungstag: 19. 6. 97

⑦1 Anmelder:
Hoechst AG, 65929 Frankfurt, DE

⑦2 Erfinder:
Kaufmann, Wilhelm, Dipl.-Ing., 63322 Rödermark, DE; Wissner, Thomas, Dr., 65552 Limburg, DE; Streb, Johann, 65931 Frankfurt, DE; Rink, Thomas, 65812 Bad Soden, DE; Zenk, Roland, Dr., 65812 Bad Soden, DE; Riedel, Michael, Dr., 45130 Essen, DE; Cabrera, Ivan, Dr., 63303 Dreieich, DE

⑤4 Verfahren zur Abreicherung von anorganischen Nebenprodukten

⑤7 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Abreicherung von organometallischen Nebenprodukten in bei der Metallocensynthese anfallenden Produktgemischen, wobei eine Mischung, enthaltend eines oder mehrere Metallocene und eines oder mehrere anorganische Nebenprodukte, mit einem polaren Extraktionsmittel behandelt wird.

DE 195 47 248 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Abreicherung von anorganischen Nebenprodukten, die bei der Synthese von Metallocenen anfallen.

Metallocene können, gegebenenfalls in Kombination mit einem oder mehreren Cokatalysatoren, als Katalysatoren für die Polymerisation und Copolymerisation von Olefinen verwendet werden. Insbesondere werden als Katalysatorvorstufen halogenhaltige Metallocenkomplexe eingesetzt, die sich beispielsweise durch ein Aluminiumoxan in einen polymerisationsaktiven kationischen Metallocenkomplex überführen lassen (EP-A-129368).

Die Synthese von Metallocenen ist bekannt (US 4752597; US 5017714; US 5103030; EP-A-336128; EP-A-387690; EP-A-530647; EP-A-537686; EP-A-549900; H.-H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger und R. Waymouth, Angew. Chem., 107 (1995) 1255; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 34 (1995) 1143; M. Aulbach und F. Küber, ChiuZ, 28 (1994) 197). Dazu können Metallverbindungen, z. B. Metallalkoxide oder Metallhalogenide wie $TiCl_4$, $ZrCl_4$, $HfCl_4$, mit unterschiedlichsten Cyclopentadienyl-Metall-Verbindungen umgesetzt werden. Dabei entstehen erhebliche Mengen an anorganischen Nebenprodukten (z. B. Salzen), die mit dem Metallocen vermischt sind. Bei der Verwendung von Metallocenen als Katalysatoren für die Olefinpolymerisation beeinträchtigen diese anorganischen Nebenprodukte die Katalysatoraktivität. Zur Trägerung von Metallocenkatalysatoren, werden die Metallocene in der Regel mit einem Cokatalysator aktiviert und als Lösung in einem unpolaren Lösungsmittel auf einen festen Träger aufgebracht. Auch hierbei ist ein niedriger Gehalt an anorganischen Nebenprodukten im verwendeten Metallocen vorteilhaft.

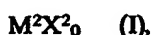
Die Trennung von Metallocen und anorganischen Nebenprodukten wird üblicherweise durch Lösen des Metallocens mit organischen Lösungsmitteln durchgeführt, wobei die anorganischen Nebenprodukte als schwerlösliche Komponente abgetrennt werden können. Besonders häufig werden hierfür als Lösungsmittel Toluol und Dichlormethan oder auch andere Lösungsmittel wie Tetrahydrofuran, Diethylether, aliphatische, aromatische und chlorierte Kohlenwasserstoffe verwendet. Nachteile dieser Methode bestehen darin, daß viele Metallocene in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln nur mäßig löslich sind und daher große Lösungsmittelmengen, große Filterapparate und ein hoher Zeitaufwand benötigt werden. Außerdem werden oftmals große Mengen toxischer oder umweltrelevanter Lösungsmittel eingesetzt. Da die anorganischen Nebenprodukte oft in sehr feiner Verteilung anfallen, können Filtrationszeiten sehr lang werden, selbst wenn man Filterhilfsstoffe zusetzt und bei erhöhtem Druck filtriert. Um das Metallocen möglichst vollständig aus dem Filtrat isolieren zu können, muß das Lösungsmittel in der Regel abdestilliert werden. Dabei stellt sich das Problem der begrenzten Stabilität solcher Metallocenlösungen gegenüber Verunreinigungen wie Feuchtigkeitssparten, Basen, protischen Verbindungen sowie thermischer Belastung.

Es bestand also die Aufgabe ein einfaches, schonendes und wirkungsvolles Verfahren zur Abreicherung von anorganischen Nebenprodukten, die bei der Metallocensynthese anfallen, zur Verfügung zu stellen.

Die vorliegende Erfindung betrifft somit ein Verfahren zur Abreicherung von organometallischen Nebenprodukten in Produktgemischen, die bei der Metallocensynthese anfallen, wobei eine Mischung, enthaltend eines oder mehrere Metallocene und eines oder mehrere anorganische Nebenprodukte, mit einem polaren Extraktionsmittel behandelt wird.

Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelte Mischung ist vorzugsweise das direkt bei der Metallocensynthese anfallende Rohprodukt. Das Rohprodukt kann aber auch vorbehandelt sein, z. B. mit Lösungsmitteln.

Unter dem Begriff "anorganisches Nebenprodukt" werden z. B. anorganische Salze oder kovalente Metallhalogenide (z. B. Fluoride, Chloride, Bromide oder Jodide) verstanden. Die anorganischen Salze haben beispielsweise die allgemeine Formel (I)



worin

M^2 für ein Metall der I., II. oder III. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente, Zn oder Cd steht, bevorzugt für Li, Na, K, Mg oder Ca, besonders bevorzugt für Li oder Na, X^2 gleich oder verschieden sind und für ein Halogenatom wie Fluor, Chlor, Brom oder Jod stehen, bevorzugt für Chlor, Brom oder Jod, besonders bevorzugt für Chlor, und o der Wertigkeit von M^2 entspricht und 1, 2 oder 3 ist.

Beispiele für Salze der Formel (I) sind LiF, LiCl, LiBr, LiI, NaF, NaCl, NaBr, NaI, KF, KCl, KBr, KI, CaF_2 , $CaCl_2$, $CaBr_2$, CaI_2 , CsF, CsCl, CsBr, CsI, MgF_2 , $MgCl_2$, $MgBrCl$, $BaCl_2$, BaI_2 , AlF_3 , $AlCl_3$, $AlBrCl_2$, $ZnCl_2$, $ZnBr_2$, $CdCl_2$, $CdBr_2$.

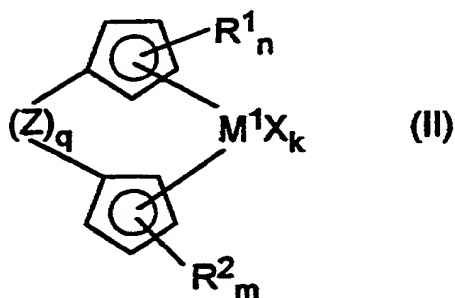
Beispiele für kovalente Metallhalogenide sind Halogenide von Metallen der III., IV., V. oder VI., insbesondere der IV. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente z. B. $TiCl_4$, $ZrCl_4$ oder $HfCl_4$.

Der Begriff "anorganisches Nebenprodukt" wird auch dann verwendet, wenn das gewünschte Metallocen in der Mischung nur zu einem geringen Teil (etwa kleiner als 50 Gewichtsprozent) enthalten ist und eine oder mehrere der als "anorganische Nebenprodukte" bezeichneten Bestandteile mengenmäßig überwiegen.

Das oder die in der Mischung enthaltenen Metallocene enthalten mindestens ein Metallzentralatom, an das mindestens zwei π -Liganden, z. B. Cyclopentadienylliganden gebunden sind. Darüber hinaus können weitere Substituenten, wie z. B. Halogen-, Alkyl-, Alkoxy-, Aryl an das Metallzentralatom gebunden sein. Das Metallzentralatom ist bevorzugt ein Element aus der III., IV., V. oder VI. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente, insbesondere aus der IV. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente, z. B. Zr oder Hf. Unter Cyclopentadienylligand sind unsubstituierte Cyclopentadienylreste und substituierte Cyclopentadienylreste wie Methylcyclopentadienyl, Indenyl, 2-Methylindenyl, Tetrahydroindenyl, Benzindenyl, Fluorenyl, Benzofluorenyl, Tetrahy-

drofluorenyl, Octahydrofluorenylreste zu verstehen. Die π -Liganden, z. B. Cyclopentadienylliganden können unverbrückt oder verbrückt sein, wobei einfache und mehrfache Verbrückungen — auch über Ringsysteme — möglich sind. Die Bezeichnung Metallocen umfaßt auch Verbindungen mit mehr als einem Metallocenfragment, sogenannte mehrkernige Metallocene. Diese können beliebige Substitutionsmuster und Verbrückungsvarianten aufweisen. Die einzelnen Metallocenfragmente solcher mehrkerniger Metallocene können sowohl gleichartig, als auch voneinander verschieden sein. Beispiele solcher mehrkerniger Metallocene sind z. B. beschrieben in (EP-A-632063, JP-A-04/80214, JP-A-04/85310, EP-A-654476).

Besonders bevorzugt sind unverbrückte oder verbrückte Metallocene der Formel II,



wobei

M^1 ein Metall der III., IV., V. oder VI. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente ist, insbesondere Zr oder Hf,

R^1 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, SiR^3 , worin R^3 gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom oder eine C_1-C_{40} -kohlenstoffhaltige Gruppe wie C_1-C_{20} -Alkyl, C_1-C_{10} -Fluoralkyl, C_1-C_{10} -Alkoxy, C_6-C_{20} -Aryl, C_6-C_{10} -Fluoraryl, C_6-C_{10} -Aryloxy, C_2-C_{10} -Alkenyl, C_7-C_{40} -Arylalkyl, C_7-C_{40} -Alkylaryl oder C_8-C_{40} -Arylalkenyl sind, oder eine C_1-C_{30} -kohlenstoffhaltige Gruppe wie C_1-C_{25} -Alkyl, z. B. Methyl, Ethyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl oder Octyl, fluorhaltiges C_1-C_{25} -Alkyl, C_2-C_{25} -Alkenyl, C_3-C_{15} -Alkylalkenyl, C_6-C_{24} -Aryl, C_5-C_{24} -Heteroaryl wie Pyridyl, Furyl oder Chinolyl, C_7-C_{30} -Arylalkyl, C_7-C_{30} -Alkylaryl, fluorhaltiges C_6-C_{24} -Aryl, fluorhaltiges C_7-C_{30} -Arylalkyl, fluorhaltiges C_7-C_{30} -Alkylaryl, C_1-C_{12} -Alkoxy oder zwei oder mehrere Reste R^1 können cyclisch so miteinander verbunden sein können, daß die Reste R^1 und die sie verbindenden Atome des Cyclopentadienylrings ein C_4-C_{24} -Ringsystem bilden, welches seinerseits substituiert sein kann,

R^2 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, SiR^3 , worin R^3 gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom oder eine C_1-C_{40} -kohlenstoffhaltige Gruppe wie C_1-C_{20} -Alkyl, C_1-C_{10} -Fluoralkyl, C_1-C_{10} -Alkoxy, C_6-C_{14} -Aryl, C_6-C_{10} -Fluoraryl, C_6-C_{10} -Aryloxy, C_2-C_{10} -Alkenyl, C_7-C_{40} -Arylalkyl, C_7-C_{40} -Alkylaryl oder C_8-C_{40} -Arylalkenyl sind, oder eine C_1-C_{30} -kohlenstoffhaltige Gruppe wie C_1-C_{25} -Alkyl, z. B. Methyl, Ethyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl oder Octyl, fluorhaltiges C_1-C_{25} -Alkyl, C_2-C_{25} -Alkenyl, C_3-C_{15} -Alkylalkenyl, C_6-C_{24} -Aryl, C_5-C_{24} -Heteroaryl, z. B. Pyridyl, Furyl oder Chinolyl, C_7-C_{30} -Arylalkyl, C_7-C_{30} -Alkylaryl, fluorhaltiges C_6-C_{24} -Aryl, fluorhaltiges C_7-C_{30} -Arylalkyl, fluorhaltiges C_7-C_{30} -Alkylaryl, C_1-C_{12} -Alkoxy oder zwei oder mehrere Reste R^1 können cyclisch so miteinander verbunden sein können, daß die Reste R^1 und die sie verbindenden Atome des Cyclopentadienylrings ein C_4-C_{24} -Ringsystem bilden, welches seinerseits substituiert sein kann,

n gleich 5 für $q = 0$, und n gleich 4 für $q = 1$ ist,

m gleich 5 für $q = 0$, und m gleich 4 für $q = 1$ ist,

X gleich oder verschieden sind und ein Halogenatom oder einen kohlenwasserstoffhaltigen Rest mit 1–20 Kohlenstoffatomen bedeuten, z. B. C_1-C_{20} -Alkyl, C_1-C_{20} -Alkoxy oder C_6-C_{14} Aryloxy,

k eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist, wobei im Falle von $M^1 = Ti, Zr$ oder Hf k bevorzugt gleich 2 ist,

Z eine strukturelle Brücke zwischen den beiden Cyclopentadienylringen bezeichnet, und q ist 0 oder 1.

Beispiele für Z sind Gruppen $M^2R^4R^5$, worin M^2 Kohlenstoff, Silizium, Germanium oder Zinn ist und R^4 und R^5 gleich oder verschieden eine C_1-C_{20} -Kohlenwasserstoffgruppe wie C_1-C_{10} -Alkyl oder C_6-C_{14} -Aryl bedeuten. Bevorzugt ist Z gleich CH_2 , CH_2CH_2 , $CH(CH_3)CH_2$, $CH(C_4H_9)C(CH_3)_2$, $C(CH_3)_2$, $(CH_3)_2Si$, $(CH_3)_2Ge$, $(CH_3)_2Sn$, $(C_6H_5)_2Si$, $(C_6H_5)(CH_3)_2Si$, $(C_6H_5)_2Ge$, $(C_6H_5)_2Sn$, $(CH_2)_4Si$, $CH_2Si(CH_3)_2$, $o-C_6H_4$ oder $2,2'-(C_6H_4)_2$. Z kann auch mit einem oder mehreren Resten R^1 und/oder R^2 ein mono- oder polycyclisches Ringsystem bilden.

Bevorzugt sind chirale verbrückte Metallocene der Formel I, insbesondere solche in denen q gleich 1 ist und einer oder beide Cyclopentadienylringe so substituiert sind, daß sie einen Indenylring darstellen. Der Indenylring ist bevorzugt substituiert, insbesondere in 2-, 2,4-, 2,4,5-, 2,4,6-, 2,4,7- oder 2,4,5,6-Stellung, mit C_1-C_{20} -kohlenstoffhaltigen Gruppen wie C_1-C_{10} -Alkyl oder C_6-C_{20} -Aryl, wobei auch zwei oder mehrere Substituenten ein Ringsystem bilden können.

Die nachfolgenden Beispiele für Metallocene dienen der Illustration der Erfindung, haben aber keinen einschränkenden Charakter:

Bis(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid

Bis(indenyl)zirkoniumdichlorid

Bis(fluorenyl)zirkoniumdichlorid

(Indenyl)(fluorenyl)zirkoniumdichlorid

(3-Methyl-5-naphthylindenyl)(2,7-di-tert-butylfluorenyl)zirkoniumdichlorid

- (3-Methyl-5-naphthylindenyl)(3,4,7-trimethoxyfluorenyl)zirkoniumdichlorid
(Pentamethylcyclopentadienyl)(tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid
(Cyclopentadienyl)(1-octen-8-ylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid
(Indenyl)(1-buten-4-ylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid
5 [1,3-Bis(trimethylsilyl)cyclopentadienyl](3,4-benzofluorenyl)zirkoniumdichlorid
Bis(cyclopentadienyl)titandichlorid
Dimethylsilandiylbis(indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(cyclopentadienyl)(indenyl)zirkoniumdichlorid
10 Dimethylsilandiylbis(2-methylindenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-ethylindenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5-benzoindenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4,5-benzoindenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(4,5-dihydro-8-methyl-7H-cyclopent[e]acenaphthylen-7-yliden)zirkoniumdichlorid
15 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4,5-benzoindenyl)(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-ethyl-4,5-benzoindenyl)(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-4,5-benzoindenyl)(2-ethyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-ethyl-4,5-benzoindenyl)(2-ethyl-4-naphthylindenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methylindenyl)(4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid
20 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,6-diisopropylindenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4,6-diisopropylindenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-naphthylindenyl)zirkoniumdichlorid
25 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-naphthylindenyl)zirkoniumdichlorid
Methylphenylsilandiylbis(indenyl)zirkoniumdichlorid
Methylphenylsilandiyl(cyclopentadienyl)(indenyl)zirkoniumdichlorid
Methylphenylsilandiylbis(tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid
Methylphenylsilandiylbis(2-methylindenyl)zirkoniumdichlorid
30 Methylphenylsilandiylbis(2-ethylindenyl)zirkoniumdichlorid
Methylphenylsilandiylbis(2-methyl-4,5-benzoindenyl)zirkoniumdichlorid
Methylphenylsilandiylbis(2-ethyl-4,5-benzoindenyl)zirkoniumdichlorid
Methylphenylsilandiylbis(4,5-dihydro-8-methyl-7H-cyclopent[e]acenaphthylen-7-yliden)zirkoniumdichlorid
Methylphenylsilandiyl(2-methyl-4,5-benzoindenyl)(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid
35 Methylphenylsilandiyl(2-ethyl-4,5-benzoindenyl)(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid
Methylphenylsilandiyl(2-ethyl-4,5-benzoindenyl)(2-ethyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid
Methylphenylsilandiyl(2-ethyl-4,5-benzoindenyl)(2-ethyl-4-naphthylindenyl)zirkoniumdichlorid
Methylphenylsilandiyl(2-methylindenyl)(4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid
Methylphenylsilandiylbis(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid
40 Methylphenylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid
Methylphenylsilandiylbis(2-methyl-4,6-diisopropylindenyl)zirkoniumdichlorid
Methylphenylsilandiylbis(2-ethyl-4,6-diisopropylindenyl)zirkoniumdichlorid
Methylphenylsilandiylbis(2-methyl-4-naphthylindenyl)zirkoniumdichlorid
Methylphenylsilandiylbis(2-ethyl-4-naphthylindenyl)zirkoniumdichlorid
45 Diphenylsilandiylbis(indenyl)zirkoniumdichlorid
Diphenylsilandiylbis(2-methylindenyl)zirkoniumdichlorid
Diphenylsilandiylbis(2-ethylindenyl)zirkoniumdichlorid
Diphenylsilandiyl(cyclopentadienyl)(indenyl)zirkoniumdichlorid
Diphenylsilandiylbis(2-methyl-4,5-benzoindenyl)zirkoniumdichlorid
50 Diphenylsilandiylbis(2-ethyl-4,5-benzoindenyl)zirkoniumdichlorid
Diphenylsilandiyl(2-methyl-4,5-benzoindenyl)(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid
Diphenylsilandiyl(2-ethyl-4,5-benzoindenyl)(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid
Diphenylsilandiyl(2-methyl-4,5-benzoindenyl)(2-ethyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid
Diphenylsilandiyl(2-ethyl-4,5-benzoindenyl)(2-ethyl-4-naphthylindenyl)zirkoniumdichlorid
55 Diphenylsilandiyl(2-methylindenyl)(4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid
Diphenylsilandiylbis(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid
Diphenylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid
Diphenylsilandiylbis(2-methyl-4,6-diisopropylindenyl)zirkoniumdichlorid
Diphenylsilandiylbis(2-ethyl-4,6-diisopropylindenyl)zirkoniumdichlorid
60 Diphenylsilandiylbis(2-methyl-4-naphthylindenyl)zirkoniumdichlorid
Diphenylsilandiylbis(2-ethyl-4-naphthylindenyl)zirkoniumdichlorid
1-Silacyclopentan-1,1-bis(indenyl)zirkoniumdichlorid
1-Silacyclopentan-1,1-bis(2-methylindenyl)zirkoniumdichlorid
1-Silacyclopentan-1,1-bis(2-ethylindenyl)zirkoniumdichlorid
65 1-Silacyclopentan-1,1-bis(2-methyl-4,5-benzoindenyl)zirkoniumdichlorid
1-Silacyclopentan-1,1-bis(2-ethyl-4,5-benzoindenyl)zirkoniumdichlorid
1-Silacyclopentan-1-(2-methyl-4,5-benzoindenyl)-1-(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid
1-Silacyclopentan-1-(2-ethyl-4,5-benzoindenyl)-1-(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid

1-Silacyclopentan-1-(2-methyl-4,5-benzoindenyl)-1-(2-ethyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid	
1-Silacyclopentan-1-(2-ethyl-4,5-benzoindenyl)-1-(2-ethyl-4-naphthylindenyl)zirkoniumdichlorid	
1-Silacyclopentan-1-(2-methylindenyl)-1-(4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid	
1-Silacyclopentan-1,1-bis(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid	
1-Silacyclopentan-1,1-bis(2-ethyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid	5
1-Silacyclopentan-1,1-bis(2-methyl-4,6-diisopropylindenyl)zirkoniumdichlorid	
1-Silacyclopentan-1,1-bis(2-ethyl-4,6-diisopropylindenyl)zirkoniumdichlorid	
1-Silacyclopentan-1,1-bis(2-methyl-4-naphthylindenyl)zirkoniumdichlorid	
1-Silacyclopentan-1,1-bis(2-ethyl-4-naphthylindenyl)zirkoniumdichlorid	
Bis(cyclopentadienyl)titandichlorid	10
Ethylen-1,2-bis(indenyl)zirkoniumdichlorid	
Ethylen-1,2-bis(tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid	
Ethylen-1-cyclopentadienyl-2-(1-indenyl)zirkoniumdichlorid	
Ethylen-1-cyclopentadienyl-2-(2-indenyl)zirkoniumdichlorid	
Ethylen-1-cyclopentadienyl-2-(2-methyl-1-indenyl)zirkoniumdichlorid	15
Ethylen-1,2-bis(2-methylindenyl)zirkoniumdichlorid	
Ethylen-1,2-bis(2-ethylindenyl)zirkoniumdichlorid	
Ethylen-1,2-bis(2-methyl-4,5-benzoindenyl)zirkoniumdichlorid	
Ethylen-1,2-bis(2-ethyl-4,5-benzoindenyl)zirkoniumdichlorid	
Ethylen-1,2-bis(4,5-dihydro-8-methyl-7H-cyclopent[<i>e</i>]acenaphthyl-7-yliden)zirkoniumdichlorid	20
Ethylen-1-(2-methyl-4,5-benzoindenyl)-2-(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid	
Ethylen-1-(2-ethyl-4,5-benzoindenyl)-2-(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid	
Ethylen-1-(2-methyl-4,5-benzoindenyl)-2-(2-ethyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid	
Ethylen-1-(2-ethyl-4,5-benzoindenyl)-2-(2-ethyl-4-naphthylindenyl)zirkoniumdichlorid	
Ethylen-1-(2-methylindenyl)-2-(4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid	25
Ethylen-1,2-bis(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid	
Ethylen-1,2-bis(2-ethyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid	
Ethylen-1,2-bis(2-methyl-4,6-diisopropylindenyl)zirkoniumdichlorid	
Ethylen-1,2-bis(2-ethyl-4,6-diisopropylindenyl)zirkoniumdichlorid	
Ethylen-1,2-bis(2-methyl-4-naphthylindenyl)zirkoniumdichlorid	30
Ethylen-1,2-bis(2-ethyl-4-naphthylindenyl)zirkoniumdichlorid	
Propylen-2,2-bis(indenyl)zirkoniumdichlorid	
Propylen-2-cyclopentadienyl-2-(1-indenyl)zirkoniumdichlorid	
Propylen-2-cyclopentadienyl-2-(4-phenyl-1-indenyl)zirkoniumdichlorid	
Propylen-2-cyclopentadienyl-2-(9-fluorenyl)zirkoniumdichlorid	35
Propylen-2-cyclopentadienyl-2-(2,7-dimethoxy-9-fluorenyl)zirkoniumdichlorid	
Propylen-2-cyclopentadienyl-2-(2,7-di-tert-butyl-9-fluorenyl)zirkoniumdichlorid	
Propylen-2-cyclopentadienyl-2-(2,7-dibromo-9-fluorenyl)zirkoniumdichlorid	
Propylen-2-cyclopentadienyl-2-(2,7-diphenyl-9-fluorenyl)zirkoniumdichlorid	
Propylen-2-cyclopentadienyl-2-(2,7-dimethyl-9-fluorenyl)zirkoniumdichlorid	40
Propylen-2-(3-methylcyclopentadienyl)-2-(2,7-dibutyl-9-fluorenyl)zirkoniumdichlorid	
Propylen-2-(3-tert-butylcyclopentadienyl)-2-(2,7-dibutyl-9-fluorenyl)zirkoniumdichlorid	
Propylen-2-(3-trimethylsilylcyclopentadienyl)-2-(3,6-di-tert-butyl-9-fluorenyl)zirkoniumdichlorid	
Propylen-2-cyclopentadienyl-2-[2,7-bis(3-buten-1-yl)-9-fluorenyl]zirkoniumdichlorid	
Propylen-2-cyclopentadienyl-2-(3-tert-butyl-9-fluorenyl)zirkoniumdichlorid	45
Propylen-2,2-bis(tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid	
Propylen-2,2-bis(2-methylindenyl)zirkoniumdichlorid	
Propylen-2,2-bis(2-ethylindenyl)zirkoniumdichlorid	
Propylen-2,2-bis(2-methyl-4,5-benzoindenyl)zirkoniumdichlorid	
Propylen-2,2-bis(2-ethyl-4,5-benzoindenyl)zirkoniumdichlorid	50
Propylen-2,2-bis(4,5-dihydro-8-methyl-7H-cyclopent[<i>e</i>]acenaphthyl-7-yliden)zirkoniumdichlorid	
Propylen-2-(2-methyl-4,5-benzoindenyl)-2-(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid	
Propylen-2-(2-ethyl-4,5-benzoindenyl)-2-(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid	
Propylen-2-(2-ethyl-4,5-benzoindenyl)-2-(2-ethyl-4-naphthylindenyl)zirkoniumdichlorid	55
Propylen-2-(2-methylindenyl)-2-(4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid	
Propylen-2,2-bis(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid	
Propylen-2,2-bis(2-ethyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid	
Propylen-2,2-bis(2-methyl-4,6-diisopropylindenyl)zirkoniumdichlorid	
Propylen-2,2-bis(2-ethyl-4,6-diisopropylindenyl)zirkoniumdichlorid	60
Propylen-2,2-bis(2-methyl-4-naphthylindenyl)zirkoniumdichlorid	
Propylen-2,2-bis(2-ethyl-4-naphthylindenyl)zirkoniumdichlorid	
1,6-Bis(methylsilylbis(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid]hexan	
1,6-Bis(methylsilylbis(2-methyl-4,5-benzoindenyl)zirkoniumdichlorid]hexan	
1,6-Bis(methylsilylbis(2-ethyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid]hexan	65
1,6-Bis(methylsilylbis(2-methyl-4-naphthylindenyl)zirkoniumdichlorid]hexan	
1,6-Bis(methylsilylbis(2-methyl-4,6-diisopropylindenyl)zirkoniumdichlorid]hexan	
1,6-Bis(methylsilyl(2-methyl-4-phenylindenyl)(4,5-benzoindenyl)zirkoniumdichlorid]hexan	

- 1-[Methylsilylbis(tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid]-6-[ethylstannyl(cyclopentadienyl)(fluorenyl)zirkoniumdichlorid]hexan
 1,6-Disila-1,1,6,6-tetramethyl-1,6-bis[methylsilylbis(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid]hexan
 1,4-Disila-1,4-bis[methylsilylbis(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid]cyclohexan
 5 [1,4-Bis(1-indenyl)-1,1,4,4-tetramethyl-1,4-disilabutan]bis(pentamethylcyclopentadienylzirkoniumdichlorid)
 [1,4-Bis(9-fluorenyl)-1,1,4,4-tetramethyl-1,4-disilabutan]bis(cyclopentadienylzirkoniumdichlorid)
 [1,4-Bis(1-indenyl)-1,1,4,4-tetramethyl-1,4-disilabutan]bis(cyclopentadienylzirkoniumdichlorid)
 [1-(1-indenyl)-6-(2-phenyl-1-indenyl)-1,1,6,6-tetraethyl-1,6-disila-4-oxahehexan]bis(tertbutylcyclopentadienylzirkoniumdichlorid)
 10 [1,10-Bis(2,3-dimethyl-1-indenyl)-1,1,10,10-tetramethyl-1,10-digermadecan]bis(2-methyl-4-phenylindenylzirkoniumdichlorid)
 (1-Methyl-3-tert-butylcyclopentadienyl)(1-phenyl-4-methoxy-7-chlorofluorenyl)zirkoniumdichlorid
 (4,7-Dichloroindenyl)(3,6-dimesitylfluorenyl)zirkoniumdichlorid
 Bis(2,7-di-tert-butyl-9-cyclohexylfluorenyl)zirkoniumdichlorid
 15 (2,7-Dimesitylfluorenyl)(2,7-bis(1-naphthyl)fluorenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilylbis(fluorenyl)zirkoniumdichlorid
 Dibutylstannylbis(2-methylfluorenyl)zirkoniumdichlorid
 1,1,2,2-Tetraethyldisilandiyl(2-methylindenyl)(4-phenylfluorenyl)zirkoniumdichlorid
 Propylen-1-(2-indenyl)-2-(9-fluorenyl)zirkoniumdichlorid
 20 1,1-Dimethyl-1-silaethylenbis(fluorenyl)zirkoniumdichlorid
 [4-(Cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl(tetrahydroindenyl)]zirkoniumdichlorid
 [4-(Cyclopentadienyl)-4,7-dimethyl-7-phenyl(5,6-dimethyltetrahydroindenyl)]zirkoniumdichlorid
 [4-(Cyclopentadienyl)-4,7-dimethyl-7-(1-naphthyl)(7-phenyltetrahydroindenyl)]zirkoniumdichlorid
 [4-(Cyclopentadienyl)-4,7-dimethyl-7-butyl(6,6-diethyltetrahydroindenyl)]zirkoniumdichlorid
 25 [4-(3-tert-Butylcyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl(tetrahydroindenyl)]zirkoniumdichlorid
 [4-(1-Indenyl)-4,7,7-trimethyl(tetrahydroindenyl)]zirkoniumdichlorid
 Bis(cyclopentadienyl)hafniumdibromid
 Bis(indenyl)vanadiumdiiodid
 Bis(fluorenyl)scandiumchlorid
 30 (Indenyl)(fluorenyl)niobiumdiiodid
 (2-Methyl-7-naphthylindenyl)(2,6-di-tert-butylfluorenyl)titandichlorid
 (Pentamethylcyclopentadienyl)(tetrahydroindenyl)hafniumbromidchlorid
 (Cyclopentadienyl)(1-octen-8-ylcyclopentadienyl)hafniumdichlorid
 (Indenyl)(2-buten-4-ylcyclopentadienyl)titandichlorid
 35 [1,3-Bis(trimethylsilyl)cyclopentadienyl](3,4-benzofluorenyl)niobiumdichlorid
 Bis(cyclopentadienyl)titandibromid
 Dimethylsilandiylbis(indenyl)titandibromid
 Dimethylsilandiylbis(tetrahydroindenyl)hafniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(cyclopentadienyl)(indenyl)titandichlorid
 40 Dimethylsilandiylbis(2-methylindenyl)hafniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-ethylindenyl)scandiumchlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-butyl-4,5-benzoindenyl)niobiumdiiodid
 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4,5-benzoindenyl)titandiiodid
 Dimethylsilandiylbis(4,5-dihydro-8-methyl-7H-cyclopent[e]acenaphthylen-7-yliden)titandichlorid
 45 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4,5-benzoindenyl)(2-methyl-4-phenylindenyl)titandichlorid
 Dimethylsilandiyl(2-ethyl-4,5-benzoindenyl)(2-methyl-4-phenylindenyl)hafniumdibromid
 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4,5-benzoindenyl)(2-ethyl-4-phenylindenyl)scandiumchlorid
 Dimethylsilandiyl(2-ethyl-4,5-benzoindenyl)(2-ethyl-4-naphthylindenyl)titandibromid
 Dimethylsilandiyl(2-methylindenyl)(4-phenylindenyl)hafniumdibromid
 50 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenylindenyl)niobiumdimethoxid
 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenylindenyl)vanadiumdimethoxid
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,6-diisopropylindenyl)hafniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4,6-diisopropylindenyl)vanadiumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-naphthylindenyl)hafniumbromidchlorid
 55 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-naphthylindenyl)titandichlorid
 Methylphenylsilandiylbis(indenyl)titandichlorid
 Methylphenylsilandiyl(cyclopentadienyl)(indenyl)hafniumdichlorid
 Methylphenylsilandiylbis(tetrahydroindenyl)hafniumdichlorid
 Methylphenylsilandiylbis(2-methylindenyl)titandichlorid
 60 Methylphenylsilandiylbis(2-ethylindenyl)hafniumdichlorid
 Methylphenylsilandiylbis(2-methyl-4,5-benzoindenyl)hafniumdichlorid
 Methylphenylsilandiylbis(2-ethyl-4,5-benzoindenyl)vanadiumdiiodid
 Methylphenylsilandiylbis(4,5-dihydro-8-methyl-7H-cyclopent[e]acenaphthylen-7-yliden)titandiiodid
 Methylphenylsilandiyl(2-methyl-4,5-benzoindenyl)(2-methyl-4-phenylindenyl)titandibromidchlorid
 65 Methylphenylsilandiyl(2-ethyl-4,5-benzoindenyl)(2-methyl-4-phenylindenyl)titandibromid
 Methylphenylsilandiyl(2-methyl-4,5-benzoindenyl)(2-ethyl-4-phenylindenyl)hafniumdibromid
 Methylphenylsilandiyl(2-ethyl-4,5-benzoindenyl)(2-ethyl-4-naphthylindenyl)hafniumdibromid
 Methylphenylsilandiyl(2-methylindenyl)(4-phenylindenyl)titandichlorid

Methylphenylsilandiylbis(2-methyl-4-phenylindenyl)hafniumdimethoxid	
Methylphenylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenylindenyl)vanadiumdichlorid	
Methylphenylsilandiylbis(2-methyl-4,6-diisopropylindenyl)titandichlorid	
Methylphenylsilandiylbis(2-ethyl-4,6-diisopropylindenyl)hafniumdichlorid	
Methylphenylsilandiylbis(2-methyl-4-naphthylindenyl)hafniumdichlorid	5
Methylphenylsilandiylbis(2-ethyl-4-naphthylindenyl)titandichlorid	
Diphenylsilandiylbis(indenyl)titandichlorid	
Diphenylsilandiylbis(2-methylindenyl)hafniumdichlorid	
Diphenylsilandiylbis(2-ethylindenyl)titandichlorid	
Diphenylsilandiyl(cyclopentadienyl)(indenyl)hafniumdichlorid	10
Diphenylsilandiylbis(2-methyl-4,5-benzoidindenyl)titandichlorid	
Diphenylsilandiylbis(2-ethyl-4,5-benzoidindenyl)hafniumdichlorid	
Diphenylsilandiyl(2-methyl-4,5-benzoidindenyl)(2-methyl-4-phenylindenyl)hafniumdichlorid	
Diphenylsilandiyl(2-methyl-4,5-benzoidindenyl)(2-methyl-4-phenylindenyl)titandiiodid	15
Diphenylsilandiyl(2-methyl-4,5-benzoidindenyl)(2-ethyl-4-phenylindenyl)hafniumdiiodid	
Diphenylsilandiyl(2-ethyl-4,5-benzoidindenyl)(2-ethyl-4-naphthylindenyl)titandibromid	
Diphenylsilandiyl(2-methylindenyl)(4-phenylindenyl)titandibromid	
Diphenylsilandiylbis(2-methyl-4-phenylindenyl)titandibromid	
Diphenylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenylindenyl)hafniumdibromid	
Diphenylsilandiylbis(2-methyl-4,6-diisopropylindenyl)hafniumdichlorid	20
Diphenylsilandiylbis(2-ethyl-4,6-diisopropylindenyl)hafniumdibromid	
Diphenylsilandiylbis(2-methyl-4-naphthylindenyl)hafniumdichlorid	
Diphenylsilandiylbis(2-ethyl-4-naphthylindenyl)titandichlorid	
1-Silacyclopentan-1,1-bis(indenyl)hafniumdimethoxid	
1-Silacyclopentan-1,1-bis(2-methylindenyl)hafniumdibromid	25
1-Silacyclopentan-1,1-bis(2-ethylindenyl)hafniumdimethoxid	
1-Silacyclopentan-1,1-bis(2-methyl-4,5-benzoidindenyl)titandimethoxid	
1-Silacyclopentan-1,1-bis(2-ethyl-4,5-benzoidindenyl)hafniumdichlorid	
1-Silacyclopentan-1-(2-methyl-4,5-benzoidindenyl)-1-(2-methyl-4-phenylindenyl)scandiumchlorid	
1-Silacyclopentan-1-(2-ethyl-4,5-benzoidindenyl)-1-(2-methyl-4-phenylindenyl)hafniumdichlorid	30
1-Silacyclopentan-1-(2-methyl-4,5-benzoidindenyl)-1-(2-ethyl-4-phenylindenyl)titandichlorid	
1-Silacyclopentan-1-(2-ethyl-4,5-benzoidindenyl)-1-(2-ethyl-4-naphthylindenyl)hafniumdichlorid	
1-Silacyclopentan-1-(2-methylindenyl)-1-(4-phenylindenyl)hafniumdichlorid	
1-Silacyclopentan-1,1-bis(2-methyl-4-phenylindenyl)hafniumdichlorid	
1-Silacyclopentan-1,1-bis(2-ethyl-4-phenylindenyl)titanbromidchlorid	35
1-Silacyclopentan-1,1-bis(2-methyl-4,6-diisopropylindenyl)titandibromid	
1-Silacyclopentan-1,1-bis(2-ethyl-4,6-diisopropylindenyl)titandichlorid	
1-Silacyclopentan-1,1-bis(2-methyl-4-naphthylindenyl)scandiumchlorid	
1-Silacyclopentan-1,1-bis(2-ethyl-4-naphthylindenyl)hafniumdichlorid	
Bis(cyclopentadienyl)titandichlorid	40
Ethylen-1,2-bis(indenyl)scandiumchlorid	
Ethylen-1,2-bis(tetrahydroindenyl)titandichlorid	
Ethylen-1-cyclopentadienyl-2-(1-indenyl)hafniumdichlorid	
Ethylen-1-cyclopentadienyl-2-(2-indenyl)titanbromidchlorid	
Ethylen-1-cyclopentadienyl-2-(2-methyl-1-indenyl)hafniumdimethoxid	45
Ethylen-1,2-bis(2-methylindenyl)hafniumdiiodid	
Ethylen-1,2-bis(2-ethylindenyl)hafniumdiiodid	
Ethylen-1,2-bis(2-methyl-4,5-benzoidindenyl)hafniumdichlorid	
Ethylen-1,2-bis(2-ethyl-4,5-benzoidindenyl)titandichlorid	
Ethylen-1,2-bis(4,5-dihydro-8-methyl-7H-cyclopent[e]acenaphthylen-7-yliden)titandibromid	50
Ethylen-1-(2-methyl-4,5-benzoidindenyl)-2-(2-methyl-4-phenylindenyl)titandibromid	
Ethylen-1-(2-ethyl-4,5-benzoidindenyl)-2-(2-methyl-4-phenylindenyl)titandichlorid	
Ethylen-1-(2-methyl-4,5-benzoidindenyl)-2-(2-ethyl-4-phenylindenyl)scandiumchlorid	
Ethylen-1-(2-ethyl-4,5-benzoidindenyl)-2-(2-ethyl-4-naphthylindenyl)hafniumdichlorid	
Ethylen-1-(2-methylindenyl)-2-(4-phenylindenyl)titandichlorid	55
Ethylen-1,2-bis(2-methyl-4-phenylindenyl)hafniumdichlorid	
Ethylen-1,2-bis(2-ethyl-4-phenylindenyl)hafniumdichlorid	
Ethylen-1,2-bis(2-methyl-4,6-diisopropylindenyl)hafniumdichlorid	
Ethylen-1,2-bis(2-ethyl-4,6-diisopropylindenyl)titandichlorid	
Ethylen-1,2-bis(2-methyl-4-naphthylindenyl)titandichlorid	60
Ethylen-1,2-bis(2-ethyl-4-naphthylindenyl)hafniumdichlorid	
Propylen-2,2-bis(indenyl)hafniumdichlorid	
Propylen-2-cyclopentadienyl-2-(1-indenyl)titandichlorid	
Propylen-2-cyclopentadienyl-2-(4-phenyl-1-indenyl)titandichlorid	
Propylen-2-cyclopentadienyl-2-(9-fluorenyl)hafniumdichlorid	65
Propylen-2-cyclopentadienyl-2-(2,7-dimethoxy-9-fluorenyl)hafniumdichlorid	
Propylen-2-cyclopentadienyl-2-(2,7-di-tert-butyl-9-fluorenyl)hafniumdiiodid	
Propylen-2-cyclopentadienyl-2-(2,7-dibromo-9-fluorenyl)titandiiodid	

- Propylen-2-cyclopentadienyl-2-(2,7-diphenyl-9-fluorenyl)hafniumdichlorid
 Propylen-2-cyclopentadienyl-2-(2,7-dimethyl-9-fluorenyl)titandichlorid
 Propylen-2-(3-methylcyclopentadienyl)-2-(2,7-dibutyl-9-fluorenyl)hafniumdifluorid
 Propylen-2-(3-tert-butylcyclopentadienyl)-2-(2,7-dibutyl-9-fluorenyl)titandifluorid
 5 Propylen-2-(3-trimethylsilylcyclopentadienyl)-2-(3,6-di-tert-butyl-9-fluorenyl)titandifluorid
 Propylen-2-cyclopentadienyl-2-[2,7-bis(3-buten-1-yl)-9-fluorenyl]hafniumdiiodid
 Propylen-2-cyclopentadienyl-2-(3-tert-butyl-9-fluorenyl)titandibromid
 Propylen-2,2-bis(tetrahydroindenyl)hafniumdibromid
 Propylen-2,2-bis(2-methylindenyl)hafniumdichlorid
 10 Propylen-2,2-bis(2-ethylindenyl)titandichlorid
 Propylen-2,2-bis(2-methyl-4,5-benzoindenyl)titandichlorid
 Propylen-2,2-bis(2-ethyl-4,5-benzoindenyl)hafniumdichlorid
 Propylen-2,2-bis(4,5-dihydro-8-methyl-7H-cyclopent[*e*]acenaphthylen-7-yliden)hafniumdichlorid
 Propylen-2-(2-methyl-4,5-benzoindenyl)-2-(2-methyl-4-phenylindenyl)hafniumdichlorid
 15 Propylen-2-(2-ethyl-4,5-benzoindenyl)-2-(2-methyl-4-phenylindenyl)titandichlorid
 Propylen-2-(2-methyl-4,5-benzoindenyl)-2-(2-ethyl-4-phenylindenyl)hafniumdichlorid
 Propylen-2-(2-ethyl-4,5-benzoindenyl)-2-(2-ethyl-4-naphthylindenyl)titandichlorid
 Propylen-2-(2-methylindenyl)-2-(4-phenylindenyl)hafniumdichlorid
 Propylen-2,2-bis(2-methyl-4-phenylindenyl)titandiiodid
 20 Propylen-2,2-bis(2-ethyl-4-phenylindenyl)hafniumdiiodid
 Propylen-2,2-bis(2-methyl-4,6-diisopropylindenyl)titandiiodid
 Propylen-2,2-bis(2-ethyl-4,6-diisopropylindenyl)hafniumdichlorid
 Propylen-2,2-bis(2-methyl-4-naphthylindenyl)titandichlorid
 Propylen-2,2-bis(2-ethyl-4-naphthylindenyl)titandichlorid
 25 1,6-Bis(methylsilylbis(2-methyl-4-phenylindenyl)hafniumdichlorid]hexan
 1,6-Bis(methylsilylbis(2-methyl-4,5-benzoindenyl)titandichlorid]hexan
 1,6-Bis(methylsilylbis(2-ethyl-4-phenylindenyl)hafniumdichlorid]hexan
 1,6-Bis(methylsilylbis(2-methyl-4-naphthylindenyl)titandichlorid]hexan
 1,6-Bis(methylsilylbis(2-methyl-4,6-diisopropylindenyl)hafniumdichlorid]hexan
 30 1,6-Bis(methylsilyl(2-methyl-4-phenylindenyl)(4,5-benzoindenyl)titandichlorid]hexan
 1-[Methylsilylbis(tetrahydroindenyl)hafniumdichlorid]-6-[ethylstannyl(cyclopentadienyl)-(fluorenyl)titandichlorid]hexan
 1,6-Disila-1,1,6,6-tetramethyl-1,6-bis(methylsilylbis(2-methyl-4-phenylindenyl)hafnium-diiodid]hexan
 1,4-Disila-1,4-bis(methylsilylbis(2-methyl-4-phenylindenyl)hafniumdiiodid]cyclohexan
 35 [1,4-Bis(1-indenyl)-1,1,4,4-tetramethyl-1,4-disilabutan]bis(pentamethylcyclopentadienylhafniumdiiodid)
 [1,4-Bis(9-fluorenyl)-1,1,4,4-tetramethyl-1,4-disilabutan]bis(cyclopentadienylhafniumdichlorid)
 [1,4-Bis(1-indenyl)-1,1,4,4-tetramethyl-1,4-disilabutan]bis(cyclopentadienyltitandichlorid)
 [1-(1-indenyl)-6-(2-phenyl-1-indenyl)-1,1,6,6-tetraethyl-1,6-disila-4-oxahexan]bis(tert-butylcyclopentadienyltitandibromid)
 40 [1,10-Bis(2,3-dimethyl-1-indenyl)-1,1,10,10-tetramethyl-1,10-digermadecan]bis(2-methyl-4-phenylindenylhafniumdibromid)
 (1-Methyl-3-tert-butylcyclopentadienyl)(1-phenyl-4-methoxy-7-chlorofluorenyl)titandichlorid
 (4,7-Dichloroindenyl)(3,6-dimesitylfluorenyl)titandichlorid
 Bis(2,7-di-tert-butyl-9-cyclohexylfluorenyl)hafniumdiiodid
 45 (2,7-Dimesitylfluorenyl)(2,7-bis(1-naphthyl)fluorenyl)hafniumdichlorid
 Dimethylsilylbis(fluorenyl)titandichlorid
 Dibutylstannylbis(2-methylfluorenyl)hafniumdichlorid
 1,1,2,2-Tetraethylidisilandiyl(2-methylindenyl)(4-phenylfluorenyl)titandichlorid
 Propylen-1-(2-indenyl)-2-(9-fluorenyl)hafniumdichlorid
 50 1,1-Dimethyl-1-silaethylenbis(fluorenyl)titandichlorid
 [4-(Cyclopentadienyl)4,7,7-trimethyl(tetrahydroindenyl)]titandifluorid
 [4-(Cyclopentadienyl)-4,7-dimethyl-7-phenyl(5,6-dimethyltetrahydroindenyl)]hafniumdifluorid
 [4-(Cyclopentadienyl)-4,7-dimethyl-7-(1-naphthyl)(7-phenyltetrahydroindenyl)]titandichlorid
 [4-(Cyclopentadienyl)-4,7-dimethyl-7-butyl(6,6-diethyltetrahydroindenyl)]hafniumdichlorid
 55 [4-(3-tert-Butylcyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl(tetrahydroindenyl)]hafniumdibromid
 [4(1-Indenyl)-4,7,7-trimethyl(tetrahydroindenyl)]titandibromid

Unter dem Begriff "polares Extraktionsmittel" werden polare Lösungsmittel, Mischungen verschiedener polarer Lösungsmittel oder auch Mischungen eines oder mehrerer polarer Lösungsmittel mit einem oder mehreren unpolaren Lösungsmitteln verstanden. Das polare Extraktionsmittel enthält 5 bis 100 Vol.-%, bevorzugt 25 bis 100 Vol.-%, besonders bevorzugt 60 bis 100 Vol.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtvolumen des polaren Extraktionsmittels eines oder mehrerer polarer Lösungsmittel. Als polare Extraktionsmittel können z. B. protische, aprotische, organische und anorganische Lösungsmittel sowie deren Gemische eingesetzt werden.

Beispiele für polare Lösungsmittel sind Wasser, Ammoniak oder organische Lösungsmittel. Beispiele für organische Lösungsmittel sind Alkohole wie Methanol, Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol, 1-Butanol, 2-Butanol, Isobutanol, tert-Butanol, 1-Pentanol, 2-Pentanol, 3-Pentanol, Amylalkohol, Isoamylalkohol, 1-Hexanol, 2-Hexanol, 3-Hexanol, 2-Methyl-2-pentanol, 2-Methyl-3-pentanol, 3-Methyl-3-pentanol, 1-Heptanol, 2-Heptanol, 3-Heptanol, 4-Heptanol, 2-Methyl-2-hexanol, 3-Methyl-3-hexanol, 4-Methyl-4-hexanol, 2-Methyl-4-hexanol, 4-Methyl-2-hexanol, 2-Ethylhexanol, Benzylalkohol, Phenol, Resorcin, 1-Phenylethanol, 2-Phenylethanol, 1-Phe-

nyl-2-butanol, 3-Phenyl-1-butanol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,2-Butandiol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, Ethylenglykol oder Glycerin, Amine wie Ethanolamin, Propanolamin, Methylamin, Dimethylamin, Trimethylamin, Ethylamin, Diethylamin, Triethylamin, Methylethylamin, Methylbutylamin, Propylamin, Dipropylamin, Tripropylamin, Diisopropylamin, Triisopropylamin, tert-Butylamin, 1,2-Ethylendiamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-1,2-ethylendiamin, Di(n-butyl)amin, Tributylamin, Anilin, N-Methylanilin, N,N-Dimethylanilin, Toluidin oder N,N-Dimethyltoluidin, Aldehyde wie Acetaldehyd, Butyraldehyd, Hexanal oder Propionaldehyd, Ketone wie Butanon, Aceton, Methylpropylketon oder Diethylketon, Carbonsäuren wie Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Isobuttersäure, Pentansäure oder Hexansäure, Carbonsäureester wie Methylformiat, Ethylformiat, Propylformiat, Butylformiat, Essigsäuremethylester, Essigsäureethylester, Essigsäurepropylester, Essigsäurebutylester, Propionsäuremethylester oder Propionsäurebutylester, Ether wie Dimethylether, Diethylether, Methylethylether, Dibutylether, Diisopropylether, Dioxan, Trioxan, Tetrahydrofuran, Heteroaromaten wie Furan, Pyrrol, Pyridin oder Thiophen, Carbonsäureamide wie Formamid, Dimethylformamid, Diethylformamid, Dimethylacetamid, Diethylacetamid oder N-Methylpyrrolidon, Nitrile wie Acetonitril, Propionitril oder Butyronitril, Halogenaromaten wie Chlorbenzol, 1,2-Dichlorbenzol, 1,3-Dichlorbenzol oder Brombenzol, Alkylhalogenide wie Ethylbromid, Ethylchlorid, Ethylfluorid, Butylbromid, Butylchlorid, Methylchlorid oder Dichlormethan und Nitroverbindungen wie Nitromethan, Nitroethan, 1-Nitropropan, 2-Nitropropan, 1-Nitrobutan, 2-Nitrobutan, Nitrobenzol, 2-Nitrotoluol oder 3-Nitrotoluol.

Beispiele für unpolare Lösungsmittel sind Alkane wie Propan, Butan, Isobutan, Pentan, 2-Methylbutan, Neopentan, Cyclopentan, Hexan, 2-Methylpentan, 3-Methylpentan, Heptan, 2-Methylhexan, 3-Methylhexan, Cyclohexan, Octan, Isooctan, Nonan, Isononan oder Decan und aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol oder Xylol.

Bevorzugte polare Extraktionsmittel sind Methanol, Ethanol, 2-Butanol, Isobutanol, Aceton, Dichlormethan, Methanol/Wasser, Ethanol/Wasser, 2-Butanol/Wasser, Isobutanol/Wasser, Pentan/Methanol, Pentan/Ethanol, Hexan/2-Butanol, Heptan/Isobutanol, Octan/Aceton oder Heptan/Toluol/Isobutanol. Dabei beträgt der Volumenanteil an polaren Lösungsmitteln zusammen 5 bis 100%, bevorzugt 25 bis 100%, besonders bevorzugt 60 bis 100%. Besonders bevorzugte polare Extraktionsmittel sind Ethanol, Isobutanol, Aceton, Heptan/Isobutanol, Heptan/Toluol/Isobutanol.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren gehen ein oder mehrere anorganische Nebenprodukte (z. B. anorganische Salze oder kovalente Metallhalogenide) in dem polaren Extraktionsmittel in Lösung. Das gewünschte Metalloccen bleibt als Feststoff zurück und kann beispielsweise durch Filtration, Zentrifugieren oder Dekantieren isoliert werden. Auf diese Weise gelingt es, unter Einsatz relativ kleiner Extraktionsmittelmengen in kurzer Zeit die unerwünschten anorganischen Nebenprodukte schonend vom gewünschten Metalloccen abzutrennen. Die Raum-Zeit-Ausbeute des erfindungsgemäßen Verfahrens ist hoch. Außerdem lassen sich durch das erfindungsgemäße Verfahren die Abtrennzeiten (z. B. Filtrationszeiten) stark reduzieren, so daß auch große Metalloccenmengen einfach, schnell und kostengünstig gereinigt werden können.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann beispielsweise so durchgeführt werden, daß das bei der Metalloccen-Synthese anfallende Rohprodukt, enthaltend mindestens ein Metalloccen und mindestens ein anorganisches Nebenprodukt, wird bei Temperaturen zwischen -50 und $+100^{\circ}\text{C}$, bevorzugt zwischen -10 und $+60^{\circ}\text{C}$, besonders bevorzugt zwischen 0 und $+40^{\circ}\text{C}$ in einem polaren Extraktionsmittel suspendiert und kräftig durchmischt. Das polare Extraktionsmittel besteht aus mindestens einem polaren Lösungsmittel oder aus einer Mischung verschiedener polarer Lösungsmittel oder aus einer Mischung eines oder mehrerer polarer Lösungsmittel und eines oder mehrerer unpolarer Lösungsmittel. Das Rohprodukt kann direkt mit dem polaren Extraktionsmittel behandelt werden. Falls eine Mischung polarer und gegebenenfalls unpolarer Lösungsmittel verwendet werden soll, können die einzelnen Lösungsmittel auch nacheinander mit dem Rohprodukt in Kontakt gebracht werden, beispielsweise zuerst die unpolaren, dann die polaren Lösungsmittel oder umgekehrt. Während der Kontaktzeit mit dem polaren Extraktionsmittel, die zwischen 1 min und 3 Tagen, bevorzugt 5 min und 24 Stunden, besonders bevorzugt 10 min und 6 Stunden betragen kann, gehen die anorganischen Nebenprodukte in Lösung. Anschließend wird der zurückbleibende Feststoff von der Lösung getrennt, z. B. durch Filtration, Zentrifugation, Dekantieren. Dabei werden die anorganischen Nebenprodukte abgetrennt. Das als Feststoff erhaltene Produkt enthält das Metalloccen. Das erfindungsgemäße Verfahren führt im allgemeinen zu einer Abreicherung der anorganischen Nebenprodukte in der mit dem polaren Extraktionsmittel behandelten Mischung unter 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des in fester Form erhaltenen Produkts. Es können auch Abreicherungsgrade von unter 0,1 Gew.-% anorganischer Nebenprodukte erzielt werden, insbesondere durch ein oder mehrfaches Wiederholen der Behandlung der Mischung mit einem polaren Extraktionsmittel.

Die folgenden Beispiele dienen der Illustration der Erfindung haben jedoch keinen limitierenden Charakter:

Beispiel 1

Eine Suspension, enthaltend 2,5 g Dimethylsilandiylbis(2-methylindenyl)zirkoniumdichlorid und 1,9 g Lithiumchlorid wird in 50 ml Heptan und 35 ml Isobutanol 30 Minuten bei 0°C gerührt und anschließend über eine G3-Fritte filtriert. Der Rückstand wird im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Die Ausbeute an Dimethylsilandiylbis(2-methylindenyl)zirkoniumdichlorid beträgt 2,4 g (Lithiumchloridgehalt: 2,2%).

Beispiel 2

Eine Suspension, enthaltend 3,5 g Dimethylsilandiylbisindenylzirkoniumdichlorid und 23,3 g Lithiumchlorid wird in 350 ml Heptan und 375 ml Isobutanol 30 Minuten bei 0°C gerührt und anschließend über eine G3-Fritte filtriert. Der Rückstand wird im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Die Ausbeute an Dimethylsilandiyl-

bis(2-methylindenyl)zirkoniumdichlorid beträgt 25,4 g (Lithiumchloridgehalt: 0,8%).

Patentansprüche

1. Verfahren zur Abreicherung von anorganischen Nebenprodukten in Produktgemischen, die bei der Metallocensynthese anfallen, wobei eine Mischung, enthaltend eines oder mehrere Metallocene und eines oder mehrere anorganische Nebenprodukte, mit einem polaren Extraktionsmittel behandelt wird.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, worin die Mischung das bei der Metallocensynthese anfallende Rohprodukt ist.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, worin das polare Extraktionsmittel 5 bis 100 Volumen.-%, bezogen auf das Gesamtvolumen des polaren Extraktionsmittels, eines oder mehrerer polarer Lösungsmittel enthält.
4. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, worin die anorganischen Nebenprodukte auf weniger als 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des in dem Verfahren erhaltenen Produkts, abgereichert werden.
5. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, worin die anorganischen Nebenprodukte anorganische Salze und/oder kovalente Metallhalogenide sind.
6. Verwendung eines polaren Extraktionsmittels zur Abreicherung von anorganischen Nebenprodukten in Produktgemischen, die bei der Metallocensynthese anfallen.